

J1017 U.S. PTO  
09/967342  
09/28/01



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 9月29日

出願番号  
Application Number:

特願2000-301409

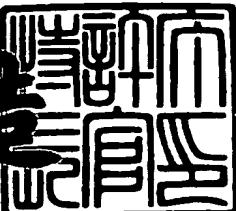
出願人  
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 8月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3072189

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 0000803702  
 【提出日】 平成12年 9月29日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 H01M 8/00  
 【発明者】  
   【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
     内  
   【氏名】 山浦 潔  
 【発明者】  
   【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
     内  
   【氏名】 今里 峰久  
 【発明者】  
   【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
     内  
   【氏名】 金光 俊明  
 【発明者】  
   【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
     内  
   【氏名】 佐藤 信昭  
 【特許出願人】  
   【識別番号】 000002185  
   【氏名又は名称】 ソニー株式会社  
   【代表者】 出井 伸之  
 【代理人】  
   【識別番号】 100067736  
   【弁理士】  
   【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン伝導体膜の表面に触媒金属層が形成されてなり、当該触媒金属層が燃料電極及び／又は酸素電極として機能することを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 上記触媒金属層は、白金、イリジウム、ロジウムから選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 上記プロトン伝導体膜は、耐熱性を有することを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項4】 上記プロトン伝導体膜は、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなるものを含むことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項5】 プロトン伝導体膜の表面に触媒金属層をスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法のいずれかにより形成することを特徴とする燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池に関するものであり、さらには、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、石油等の化石燃料に代り得る代替クリーンエネルギー源の必要性が叫ばれており、例えば水素（ガス）燃料が注目されている。

【0003】

水素は、単位質量あたりに含まれる化学エネルギー量が大きく、また使用に際して有害物質や地球温暖化ガスなどを放出しない等の理由から、クリーンでかつ無尽蔵な理想的なエネルギー源であると言える。

## 【0004】

そして、特に最近では、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出すことができる燃料電池の開発が盛んに行われており、大規模発電からオンサイトな自家発電、更には電気自動車用の電源等としての応用などが期待されている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

燃料電池は、電解質膜を挟んで燃料電極（例えば水素電極）と酸素電極を配置し、これら電極に燃料（水素）や酸素を供給することで電池反応を起こし、起電力を得るものであり、その製造に際しては、通常、電解質膜、燃料電極、酸素電極を別々に成形し、これらを貼り合わせている。

## 【0006】

しかしながら、上記燃料電極や酸素電極を別々に形成する場合、その取り扱いが難しく、様々な不都合が生じている。

## 【0007】

例えば、燃料電極や酸素電極の強度を考えた場合、ある程度の厚さ（例えば $100\mu m$ 以上）が必要になるが、電極の厚さを厚くすると、電池反応の効率が低下し、電池性能が低下する。

## 【0008】

これを回避するために、電極の厚さを薄くすると、自立膜として取り扱うことができず、製造歩留まりが大幅に低下する。

## 【0009】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、製造が容易で電池性能に優れた燃料電池を提供することを目的とし、さらには、その製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上述の目的を達成せんものと、種々の検討を重ねてきた。その結果、触媒金属層を燃料電極あるいは酸素電極として利用可能であることがわかった。

## 【0011】

本発明は、このような実験結果に基づいて案出されたものである。すなわち、本発明の燃料電池は、プロトン伝導体膜の表面に触媒金属層が形成されてなり、当該触媒金属層が燃料電極及び／又は酸素電極として機能することを特徴とするものである。

## 【0012】

また、本発明の製造方法は、プロトン伝導体膜の表面に触媒金属層をスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法のいずれかにより形成することを特徴とするものである。

## 【0013】

本発明においては、触媒金属層を燃料電極、あるいは酸素電極として機能するようにし、これを支持体となるプロトン伝導体膜上に直接形成しているので、燃料電極や酸素電極を個別に取り扱う必要がなく、機械的強度を考慮する必要がない。したがって、燃料電極、酸素電極の厚さを極めて薄くすることができ、その結果、作製される燃料電池においては、電池反応が効率的に行われ、電池性能が向上する。また、エネルギー密度も大幅に向上する。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した燃料電池及びその製造方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

## 【0015】

本発明の燃料電池の構成は、図1に示すようなものであり、基本的には、プロトン伝導性を有するプロトン伝導体膜1の両面に、それぞれ触媒金属層2、3が形成されている。

## 【0016】

上記触媒金属層2、3を構成する材料としては、例えば白金、イリジウム、ロジウム等の金属、あるいは、これらの少なくとも1種を含む合金が挙げられ、例えばスパッタ法により上記プロトン伝導体膜1上に直接形成されている。

## 【0017】

本発明の燃料電池の大きな特徴は、これら触媒金属層2，3をそのまま燃料電極、あるいは酸素電極として利用したことがある。

## 【0018】

したがって、この触媒金属層2，3上には、例えば炭素質材料等からなる燃料電極あるいは酸素電極を別途形成する必要がなく、これら電極の厚さを非常に薄く設定することができる。具体的には、上記触媒金属層2，3の厚さは、10Å～100Å程度に設定することができる。触媒金属層2，3（すなわち燃料電極や酸素電極）を非常に薄くすることができるということは、エネルギー密度の大畳な向上に繋がる。

## 【0019】

上記構成の燃料電池では、一方の触媒金属層2を燃料電極とし、ここに例えば水素を供給すると、上記触媒金属層2の触媒作用により、水素がプロトンに変換され、プロトン伝導体膜1中を移動する。このとき、他方の触媒金属層3を酸素電極とし、ここに酸素を供給すると、電池反応が起り、起電力が生ずる。

## 【0020】

上記プロトン伝導体膜1は、プロトン伝導性を有するものであれば、任意のものを使用することができる。例えば、セパレータにプロトン伝導性を有する材料を塗布したもの等も使用可能である。

## 【0021】

具体的に、このプロトン伝導体膜1に使用可能な材料としては、先ず、パーフルオロスルホン酸樹脂〔例えばデュポン社製、商品名 Nafion(R) 等〕のようなプロトン（水素イオン）伝導性の高分子材料を挙げることができる。

## 【0022】

また、比較的新しいプロトン伝導体として、 $H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ や $Sb_2O_5 \cdot 5 \cdot 4H_2O$ 等、多くの水和水を持つポリモリブデン酸類や酸化物も使用可能である。

## 【0023】

これらの高分子材料や水和化合物は、温潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。

## 【0024】

即ち、パーカルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取込まれている水分と結合（水素結合）してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン ( $H_3O^+$ ) を生成し、このオキソニウムイオンの形態をとってプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

## 【0025】

あるいは、これらの材料とは伝導機構の全く異なるプロトン伝導体も使用可能である。

## 【0026】

即ち、YbをドープしたSrCeO<sub>3</sub>等のペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物等である。この種のペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物は、水分を移動媒体としなくても、プロトン伝導性を有することが見出されている。この複合金属酸化物においては、プロトンはペロブスカイト構造の骨格を形成している酸素イオン間を単独でチャネリングして伝導されると考えられている。

## 【0027】

ただし、上記プロトン伝導体膜1は、触媒金属層2、3をスパッタ法等により直接形成することから、ある程度の耐熱性を有することが好ましく、かかる観点からプロトン伝導性の材料を選択することが好ましい。

## 【0028】

上記スパッタ法においては、基体となるプロトン伝導体膜1の温度が120℃以上になる。例えば、粒状In粒子を混合し、In粒子が溶解した痕跡の有無により温度を把握することができるが、実際、In粒子(1μm径)を膜上に載せ、スパッタを行った後にSEM観察したところ、溶融した痕跡が確認された。In粒子の融点は155℃である。

## 【0029】

ここで、上記耐熱性の観点、さらには、加温が不要である等の利点を有することから、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基

が導入されてなるプロトン伝導体が好適である。

## 【0030】

表1に示すように、かかるプロトン伝導体は、引っ張りせん断強度（ $1\text{t}/\text{cm}$ 引張り： $25\mu\text{m}$ 膜厚時）が $120^\circ\text{C}$ 以上でも高く、せん断が発生していない。

## 【0031】

【表1】

加熱温度	せん断
$40^\circ\text{C}$	無
$60^\circ\text{C}$	無
$80^\circ\text{C}$	無
$100^\circ\text{C}$	無
$120^\circ\text{C}$	無
$140^\circ\text{C}$	無
$160^\circ\text{C}$	無
$180^\circ\text{C}$	無
$200^\circ\text{C}$	有

## 【0032】

ここで、「プロトン解離性の基」とは、電離によりプロトン（ $\text{H}^+$ ）が離れ得る官能基のことを意味する。

## 【0033】

具体的には、プロトン解離性の基として、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OP(OH)}_2$ 等を挙げることができる。

## 【0034】

このプロトン伝導体においては、プロトン解離性の基を介してプロトンが移動し、イオン伝導性が発現される。

## 【0035】

母体となる炭素質材料には、炭素を主成分とするものであれば任意の材料を使用することができるが、プロトン解離性の基を導入した後に、イオン伝導性が電子伝導性よりも大であることが必要である。

## 【0036】

具体的には、炭素原子の集合体である炭素クラスター、チューブ状炭素質（いわゆるカーボンナノチューブ）を含む炭素質材料等を挙げることができる。

## 【0037】

上記炭素クラスターには、種々のものがあり、フラーレンや、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つもの、ダイヤモンド構造を持つもの等が好適である。

## 【0038】

以下、この炭素クラスターについてさらに詳細に説明する。

## 【0039】

上記クラスターとは通常は、数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この原子が炭素である場合、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。また、「炭素を主成分とするクラスター」とは、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。ただし、必ずしも100%炭素のみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスターと呼ぶこととする。この集合体を図面で説明すると（但し、プロトン解離性の基は図示省略）、図2～図5に示す通りであり、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

## 【0040】

ここで、図2に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子状のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスターを図3に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有す

る点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子が  $S P^3$  結合していると、図4に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。

## 【0041】

図5は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

## 【0042】

上記プロトン解離性の基を有する炭素質材料を主成分として含有するプロトン伝導体は、乾燥状態でもプロトンが前記基から解離し易く、しかもこのプロトンは常温を含む広い温度域（少なくとも約160°C～-40°Cの範囲）にわたって高伝導性を發揮することが可能である。なお、前述のようにこのプロトン伝導体は、乾燥状態でも十分なプロトン伝導性を示すが、水分が存在していても差支えない（この水分は外部から浸入したものでもよい）。

## 【0043】

本発明においては、上記のような材料からなるプロトン伝導体膜1上に、触媒金属層2、3を直接形成する。

## 【0044】

触媒金属層2、3を形成するための手法としては、スパッタ法、真空蒸着法等のPVD技術や、CVD技術を使用することができる。

## 【0045】

## 【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、触媒金属層を燃料電極や酸素電極として機能させているので、厚さを非常に薄くすることができ、エネルギー密度等の電池性能に優れた燃料電池を提供することが可能である。

## 【0046】

また、本発明の製造方法においては、触媒金属層をプロトン伝導体膜上に直接形成しており、燃料電極や酸素電極を個別に取り扱う必要がないため、煩雑な作業が不要であり、製造歩留まりを大幅に向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

燃料電池の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】

炭素クラスターの種々の例を示す模式図である。

【図3】

炭素クラスターの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

【図4】

炭素クラスターの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

【図5】

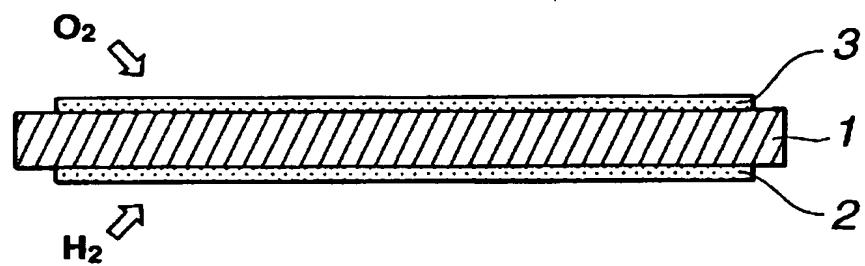
炭素クラスターの更に他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

【符号の説明】

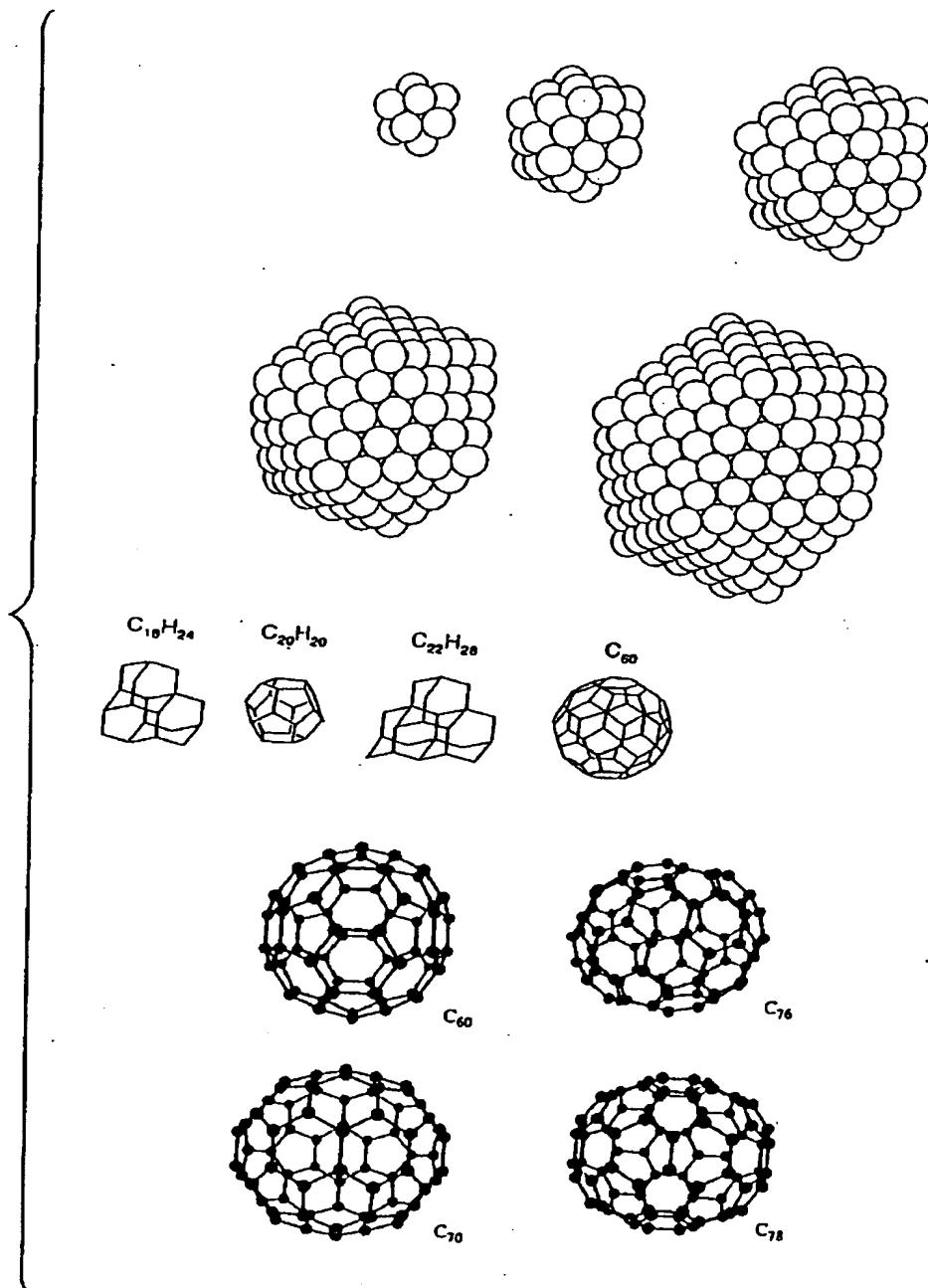
1 プロトン伝導体膜、 2 燃料電極、 3 酸素電極

【書類名】 図面

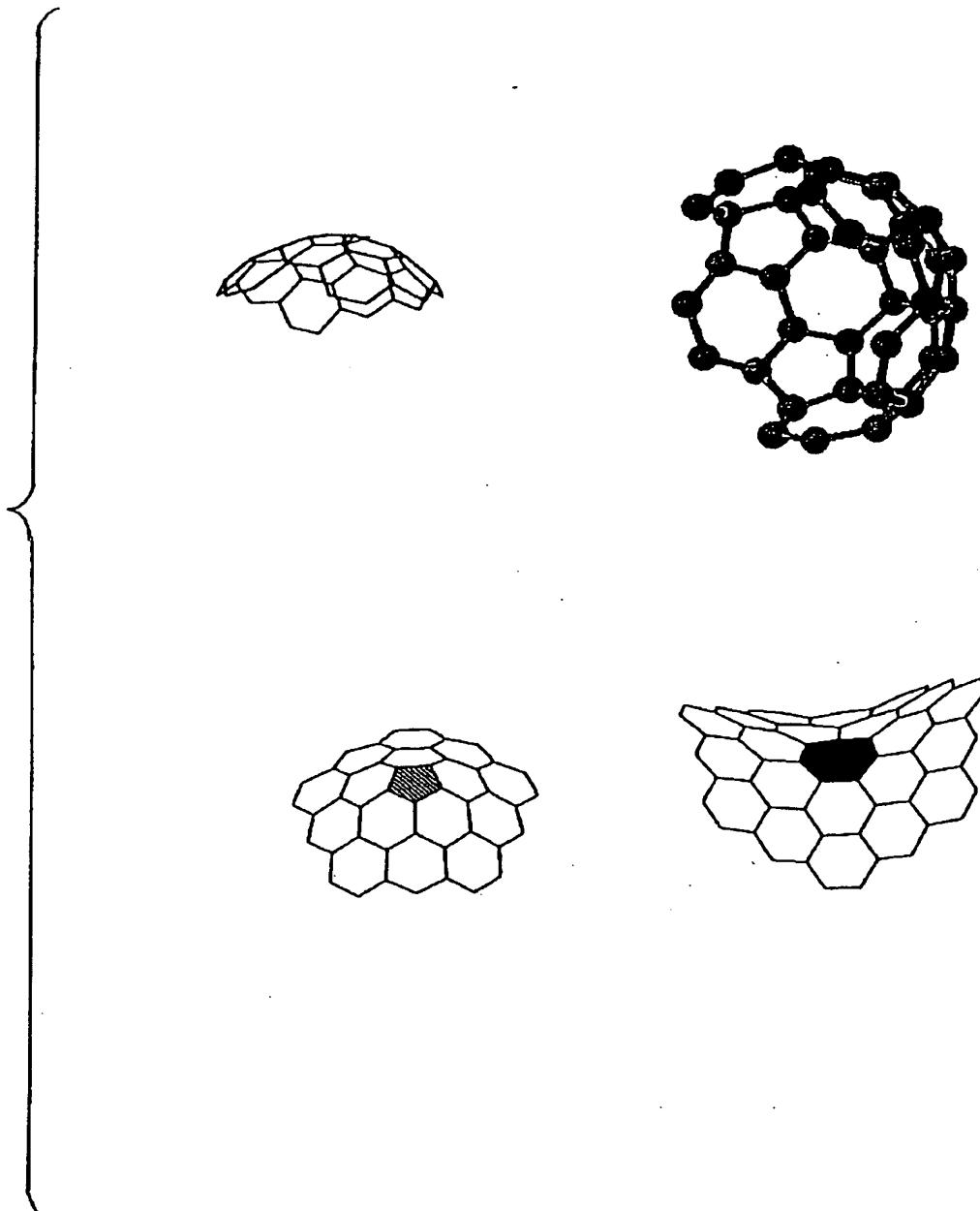
【図1】



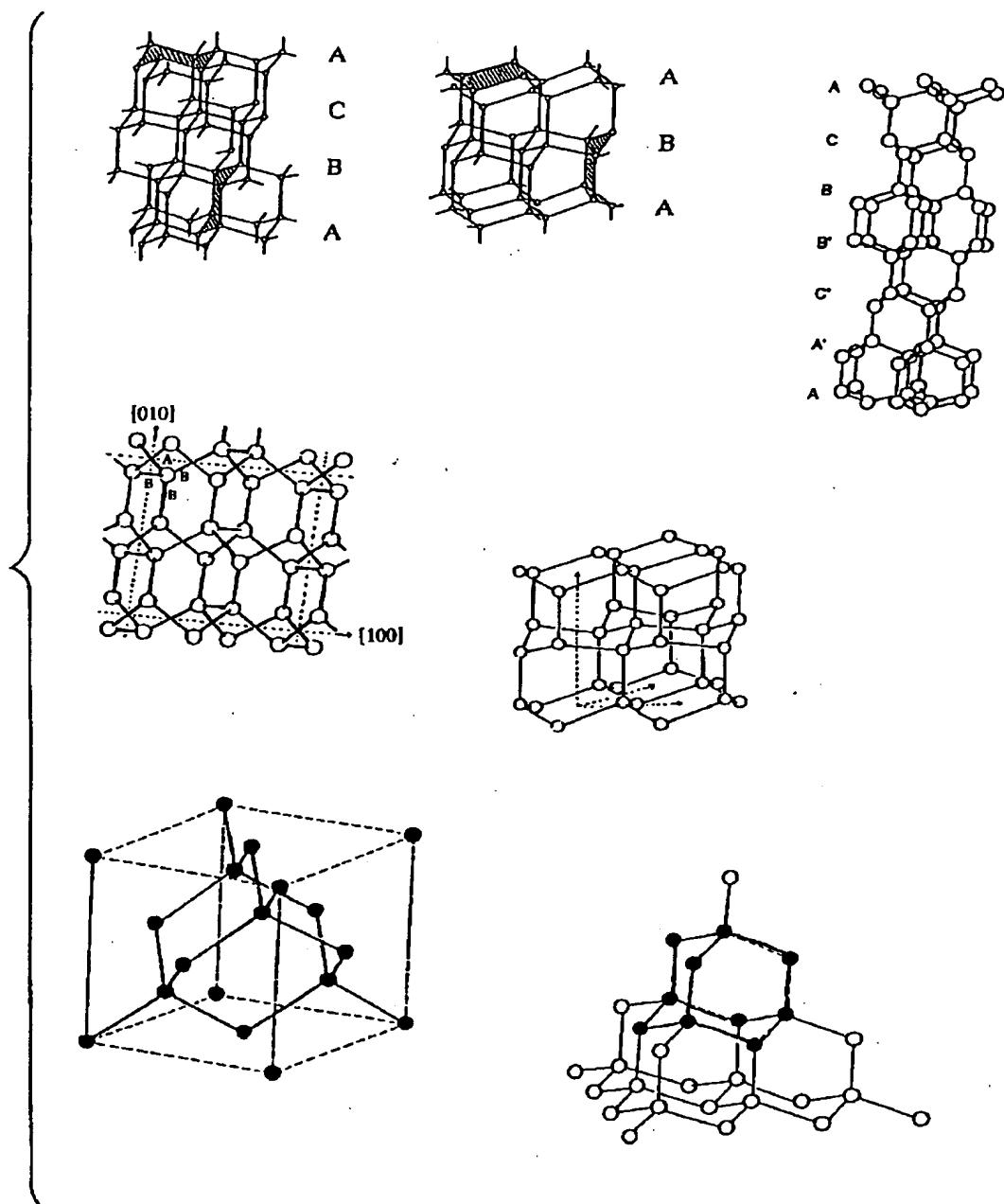
【図2】



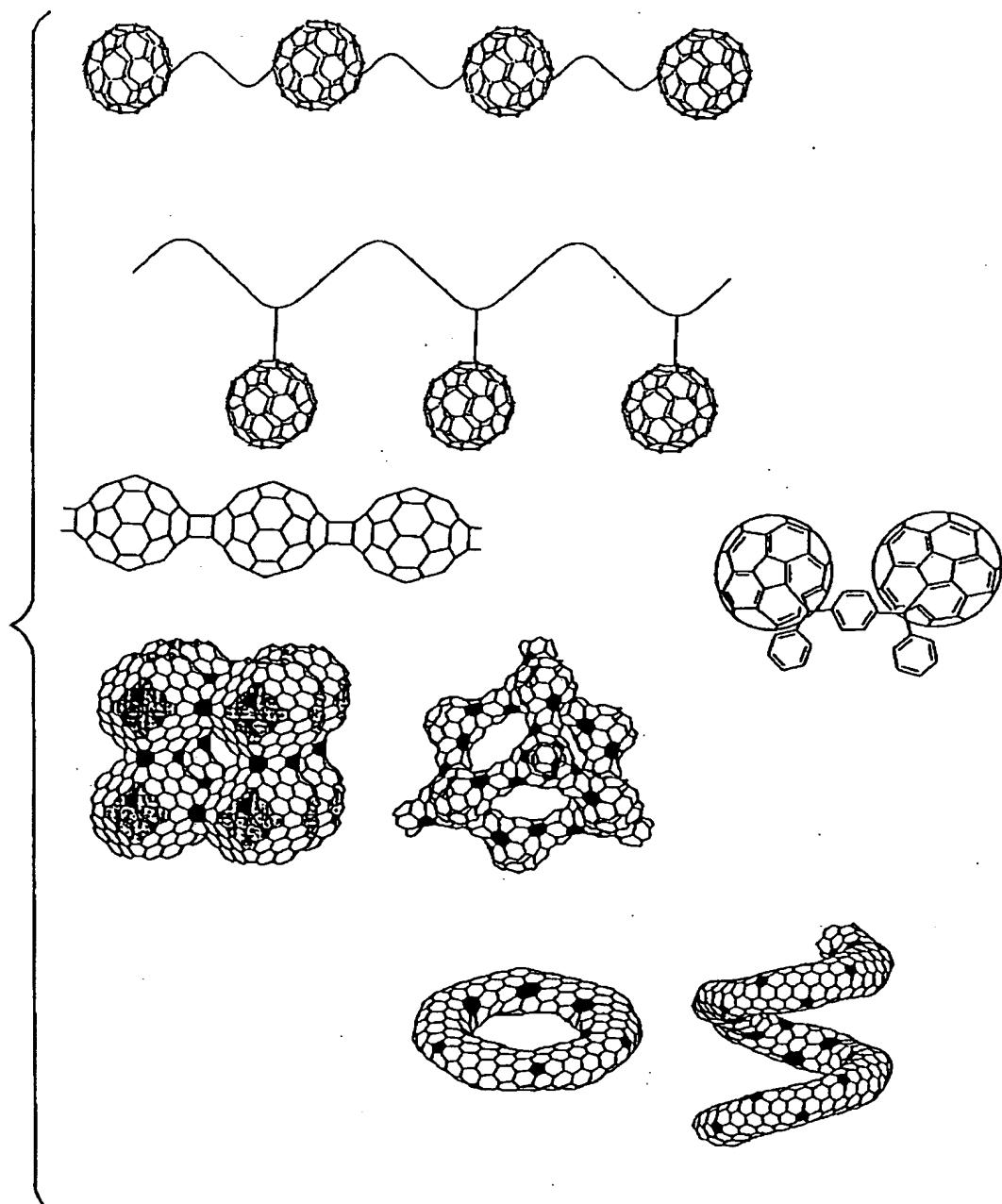
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造が容易で電池性能に優れた燃料電池を提供する。

【解決手段】 本発明の燃料電池では、プロトン伝導体膜の表面に触媒金属層が形成されている。そして、この触媒金属層が燃料電極、酸素電極として機能する。触媒金属層は、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法のいずれかによりプロトン伝導体膜上に直接形成される。触媒金属層を燃料電極、あるいは酸素電極として機能させることで、電極の厚さを極めて薄くすることができ、その結果、エネルギー密度等の点で電池性能が向上する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社